

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007111712

WPI Acc No: 1987-111709/198716

XRAM Acc No: C87-046357

Deuterated aromatic cpd(s) prepn. - comprises treating with alkaline heavy water in presence of metal catalyst

Patent Assignee: NIPPON SHEET GLASS CO LTD (NIPG .)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62056441	A	19870312	JP 85197232	A	19850906	198716 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85197232 A 19850906

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62056441	A	3		

Abstract (Basic): JP 62056441 A

Deuterated cpds. contg. hydrophilic subst.(s). are prepd. by treating the corresp. non-deuterised compound(s) with alkaline heavy water in presence of catalyst composed of metals. Pref. Raney alloys are used as catalyst. Process is suitable to prepare deuterated cpd.(s) binding hydrophilic substituent(s) which is one or more group(s) selected from hydroxyl-, carboxyl- or amino-group(s) to aromatic ring directly, esp. deuterated phenols. 2-25% Heavy water soln. of NaOD, KOD, LiOD, Na₂CO₃ etc., esp. NaOD is used as alkaline heavy water. Raney alloy(s) e.g. Ni-Al or Cu-Al alloy, or, LiAlD₄ were used as catalyst.

ADVANTAGE - Efficiency of pharmaceuticals and pesticides is increased by substitution of hydrogen with deuterium. Deuterated aromatic compound(s) containing hydrophilic substits., esp. deuterated phenols is prepd. by quite process at low cost.

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-56441

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和62年(1987)3月12日

C 07 B 59/00
// C 07 C 37/00
39/04
63/00
65/00

7457-4H
7457-4H
7457-4H
7419-4H
7419-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑰ 発明の名称 重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法

⑱ 特 願 昭60-197232

⑲ 出 願 昭60(1985)9月6日

⑳ 発 明 者	田 代	昌 士	太宰府市水城ヶ丘3-261-5	
㉑ 発 明 者	青 木	裕 一	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
㉒ 発 明 者	滝 川	章 雄	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
㉓ 発 明 者	前 田	浩 一	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
㉔ 発 明 者	田 子	育 良	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
㉕ 発 明 者	吉 田	元 昭	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
㉖ 発 明 者	間 瀬	昇 次	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
㉗ 出 願 人	日本板硝子株式会社		大阪市東区道修町4丁目8番地	
㉘ 代 理 人	弁理士 大野 精市			

明 細 書

1. 発明の名称

重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 親水基を有する芳香族化合物に、互いに異なる複数種の金属を含む触媒の存在下で塩基性重水溶液を接触させる工程を含むことを特徴とする重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。
- (2) 特許請求の範囲第1項において、前記触媒はラニウム合金である重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。
- (3) 特許請求の範囲第1項において、前記親水基を有する芳香族化合物は、親水基が芳香族環に直接結合したものである重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。
- (4) 特許請求の範囲第3項において、前記芳香族化合物がフェノール誘導体である重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法

(5) 特許請求の範囲第1項において、前記親水基が水酸基、カルボキシ基、アミノ基より選ばれた1種または2種以上である重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法に関し、特にジエーテロ化フェノール類の製造に適した方法に関する。

(従来の技術)

一般に重水素で置換された有機化合物は、水素基に比べて重水素基がとれにくいことにより多くの優れた特性を持ち、医薬・農業の効力の増大やフェノール樹脂、PET、ポリカーボネート等の合成樹脂の耐熱性の向上、光ファイバーへの応用など非常に広汎な分野において有用性が注目されている。重水素で置換された有機化合物を合成する主な方法としては、

- ① 原料化合物に重水素置換されたものを用いる

- ② 不飽和基に重水素を付加させる
- ③ ハロゲン原子、グリニャール試薬、有機金属などを重水素置換する
- ④ 重水素標識カルボキシル基を脱炭酸する
- ⑤ 重水または重水素気体と接触させてH-D交換する方法がある。

親水基を有した芳香族化合物に関しても上記いずれの方法も場合に応じて使用し得るが、水素原子のほとんど全てを重水素原子で置換する場合に②～④は適当な方法とはいえない。なぜならば、これら方法は全て特定の官能基を重水素で置換する方法であって、特定化合物の全ての水素原子を重水素置換する場合に上記官能基を目標化合物の全ての水素原子の位置に作る必要があり実用上不可能に近い。

従って親水基を有する芳香族化合物の重水素置換体を得るには前述の①および⑤の方法が適しているといえる。

しかしながら前記③の方法では原料となる化合物が既に重水素置換されていなくてはならないし、

ル、ナフチルアルコール、ナフタレンカルボン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、トリメリト酸、アニリン、ジアミノベンゼンなどであり、特にフェノール、安息香酸、サリチル酸、フタル酸などでありとりわけフェノールである。

塩基性重水溶液としては、例えばD₂Oに塩基性物質を添加したものが好ましく用いられ、塩基性物質には例えばNaOD, KOD, LiOD, Na₂CO₃, NaHCO₃, BaCO₃, ND₃などが挙げられるが中でもNaODが好適である。

上記塩基性重水溶液の濃度は実用上の取扱いの容易性を考慮すると1%～50%、より好ましくは5～25%の範囲が望ましい。

本発明で使用する互いに異なる複数種の金属を含む触媒としてはラネー合金やLiAlD₄などが使用できるが、安価に入手できるラネー合金が好適である。ラネー合金は一般にイオン化傾向の異なる複数の金属の合金であり、Ni-Al, Cu-Al のようなラネー合金が本発明で使用できる。

また反応を促進するために加熱、超音波照射等

合成の過程に於いて重水素置換率が低下したり、又はLiAlD₄などの高価な試薬を用いねばならなかったりするので、結局現在のところ対象化合物を重水または重水素気体と接触させてH-D交換を行なう方法が最速といえる。

(発明の解決しようとする問題点)

上記の接触交換法では目標化合物の重水素化率は非常に低く、例えば50%程度の交換比率を得るだけでも何度も操作を繰り返さねばならず効率が極めて悪いという重大な問題点があった。

(問題点を解決するための手段)

上記従来の問題点を解決するために、本発明では親水基を有する芳香族化合物に、互いに異なる複数種の金属の複合体から成る触媒の存在下で塩基性重水溶液を接触させる。

本発明で使用する親水基を有する芳香族化合物としては、ベンゼン系、複素環系など種々挙げられるが、本発明方法の効果が最も大きい化合物は環に直接親水基の結合したベンゼン系の化合物、すなわちフェノール、ヒドロキノン、ピロガロー

周知の反応促進手段を併用してもよい。

(作 用)

本発明によれば、触媒中に含まれる異種金属間の塩基性水溶液に対する溶解性の差異により溶解性が相対的に高い方の金属例えばNi-Al, Cu-Al系ラネー合金の場合はAlが溶けて溶解性の低い方の金属が多孔質体として残る。

この多孔質体の微細な空孔表面で水が分解されて活性化し、親水基を有する芳香族化合物のH-D交換が生じ易くなり高い同位体交換率が得られる。

(実施例)

以下に本発明の具体的数値例を示す。

フェノール 1.88g, 2.0×10⁻² mole を10% NaOD-D₂O 溶液 30ml に溶かし、室温のもとでラネー Ni-Al 合金 1.0g を5分間で加えた。
100℃で3時間反応後Niを濾過除去する。濾液は濃塩酸で酸性(PH-約1)とし、ジクロロメタン(80ml×3)で抽出し水洗いする。この抽出液は減圧下で濃縮し無色液体1.5gを得た。この操作を2回行なった結果、重水素で置換されたフェノ

ールの収量は1.3gであった。

得られた重水素置換フェノールの同位体分布を核磁気共鳴法で測定したところ、 $d_3=1.7$, $d_4=12.3$, $d_5=86.0$ であった。

(発明の効果)

本発明によれば従来は重ベンゼンから製造する必要があって高価であった重フェノールの製造コストが低減され、たとえばフェノールから出発する各種の化学製品の重水素化合物の価格も低減する。

これによって、医薬・農薬の効力の増大やフェノール樹脂、PET、ポリカーボネートなどの合成樹脂の耐候性の向上が安価なコストで実現できる。また光ファイバーへの応用も可能となる。

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人 弁理士 大 野 精 市